

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-082449

(43)Date of publication of application : 28.03.1995

(51)Int.Cl.

C08L 27/12
C08K 3/26

(21)Application number : 05-255006

(71)Applicant : NOK CORP

(22)Date of filing : 17.09.1993

(72)Inventor : SATO TAKESHI

(54) POLYOL-VULCANIZABLE FLUORORUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyol-vulcanizable fluororubber composition having improved engine-oil resistance while keeping the processability (mold-releasability) and vulcanization properties and useful for oil-seal, packing, etc., of an engine oil part by compounding a polyol-vulcanizable fluororubber with hydrotalcite.

CONSTITUTION: This fluororubber composition is produced by compounding a polyol-vulcanizable fluororubber with a hydrotalcite analog compound of the formula (R is Al, Cr or Fe; (x) is 4-6; (y) is 2; (z) is 12-18).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 13.03.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 8 2 4 4 9

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 3 月 28 日

(51) Int. Cl.⁶
C08L 27/12
C08K 3/26

識別記号
KJF

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平 5 - 2 5 5 0 0 6

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 9 月 17 日

(71) 出願人 0 0 0 0 4 3 8 5

エヌオーケー株式会社

東京都港区芝大門 1 丁目 12 番 15 号

(72) 発明者 佐藤 健

神奈川県藤沢市辻堂新町 4 - 3 - 1 エヌ

オーケー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 俊夫

(54) 【発明の名称】 ポリオール加硫系フッ素ゴム組成物

(57) 【要約】

【目的】 ポリオール加硫系フッ素ゴムが本来有する良好な加工性(金型離型性)や加硫物性を保持したまま、耐エンジン油性を改善したポリオール加硫系フッ素ゴム組成物を提供する。

【構成】 ポリオール加硫系フッ素ゴムにハイドロタルサイト類縁化合物を配合したポリオール加硫系フッ素ゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオール加硫系フッ素ゴムにハイドロタルサイト類縁化合物を配合してなるポリオール加硫系フッ素ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリオール加硫系フッ素ゴム組成物に関する。更に詳しくは、耐エンジン油性を改良したポリオール加硫系フッ素ゴム組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 フッ素ゴム加硫剤として、ポリヒドロキシ芳香族化合物が多く用いられており、その際 2 価の金属の酸化物および/または水酸化物が受酸剤として併用されている(特公昭 52-38072 号公報、特開昭 57-164142 ~ 3 号公報、同 57-200437 号公報、同 61-12741 号公報、同 62-89754 号公報、同 62-115055 号公報、同 62-138547 号公報、同 63-223052 号公報、同 64-43553 号公報、特開平 1-294746 号公報、同 1-306454 号公報、同 1-315449 号公報など)。

【 0 0 0 3 】 これらのポリオール加硫系フッ素ゴムは、加工性(金型離型性)や加硫物性の点ではすぐれているものの、エンジン油と接触する部位に使用される加硫成品、例えばオイルシール、Oリング、パッキン等に用いられた場合には、耐エンジン油性の点でなお一層の改善が望まれている。

【 0 0 0 4 】 フッ素ゴムの耐エンジン油性を改善するために、従来はポリオール加硫系からパーオキサイド加硫系への変更が図られているが、この場合には耐エンジン油性の改善は達成されるものの、加工性、特に成形時の金型離型性が極端に悪化してしまうのを避けることができない。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ポリオール加硫系フッ素ゴムが本来有する良好な加工性(金型離型性)や加硫物性を保持したまま、耐エンジン油性を改善したポリオール加硫系フッ素ゴム組成物を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】 かかる本発明の目的は、ポリオール加硫系フッ素ゴムにハイドロタルサイト類縁化合物を配合したポリオール加硫系フッ素ゴム組成物によって達成される。

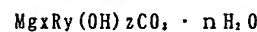
【 0 0 0 7 】 ポリオール加硫系によって加硫されるフッ素ゴムは、高度にフッ素化された弾性体状の共重合体であり、例えばフッ化ビニリデンと他の含フッ素オレフィンとの共重合体を用いることができる。具体的には、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビ

2

ニル、パーフルオロアクリル酸エステル、アクリル酸パーフルオロアルキル、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテルなどの 1 種または 2 種以上との共重合体が挙げられ、好ましくはフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン 2 元共重合体およびフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン 3 元共重合体が挙げられる。

【 0 0 0 8 】 また、このフッ素ゴムの加硫剤として用いられるポリヒドロキシ芳香族化合物としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノール A]、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)パーフルオロプロパン[ビスフェノール AF]、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタンなどが挙げられ、好ましくはビスフェノール A、ビスフェノール AF、ヒドロキノンなどが用いられる。これらはまた、アルカリ金属塩あるいはアルカリ土類金属塩の形であってもよい。これらの加硫剤は、フッ素ゴム 100 重量部当たり約 0.5 ~ 10 重量部、好ましくは約 0.5 ~ 6 重量部の割合で用いられる。これより少ない使用割合では架橋密度が不足し、一方これより多いと架橋密度が高くなりすぎて、ゴム状弾性を失う傾向がみられるようになる。

【 0 0 0 9 】 受酸剤として用いられていた 2 価の金属の酸化物または水酸化物、例えばマグネシウム、カルシウム、バリウム、鉛、亜鉛等の酸化物または水酸化物の代わりにあるいはそれと併用して配合されるハイドロタルサイト類縁化合物は、次の一般式を有しており、



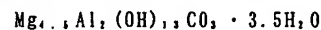
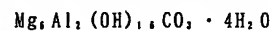
30 R : Al, Cr, Fe

x : 4 ~ 6

y : 2

z : 12 ~ 18

例えば次のようなものが一般に用いられる。



これらのハイドロタルサイト類縁化合物は、フッ素ゴム 100 重量部当たり約 1 ~ 20 重量部、好ましくは約 3 ~ 6 重量部の割合で用いられる。配合割合がこれより多いと、常態物性の低下がみられるようになり、一方これより少ない割合で用いられると、所期の目的を達成することができない。

【 0 0 1 0 】 フッ素ゴム組成物中には、以上の各成分以外に、加硫促進剤、充填剤、補強剤、可塑剤、滑剤、加工助剤、安定剤等の各種配合剤が、必要に応じて適宜配合されて用いられる。

【 0 0 1 1 】 加硫促進剤としては、前記特許公告公報および特許公開公報に記載される如く、第 4 級アンモニウム塩、第 4 級ホスホニウム塩、N-アルキル置換アミド化

50

合物、活性水素含有芳香族化合物-第4級ホスホニウム塩等モル分子化合物、2価金属アミン錯体化合物等を、フッ素ゴム100重量部当り約10重量部以下、好ましくは約0.1~5重量部の割合で用いることもできる。

【0012】加硫系各成分は、そのまま配合し、混練してもよく、また充填剤、補強剤などで希釈分散したり、フッ素ゴムとのマスターバッチ分散物として使用してもよい。加硫は、一般にフッ素ゴムに加硫系各成分およびそれ以外の各種配合剤を、ロール混合、ニーダ混合、パンバリー混合、溶液混合などの一般に用いられる混合法によって混合した後、加熱することによって行われる。一般には、一次加硫は約140~200℃の温度で約2~120分間程度プレス加硫することによって、また二次加硫は約

| | |
|-------------------------------|---------|
| ポリオール含有フッ素ゴム(デュボン社製品バイトンE-60) | 100 重量部 |
| MTカーボンブラック | 30 |
| 酸化マグネシウム | 3 |
| ハイドロタルサイト(協和化学製品DHT-4A) | 6 |
| ビスフェノールAF(デュボン社製品キュラティブ#30) | 4 |
| 第4級オニウム塩(デュボン社製品キュラティブ#20) | 1.5 |

以上の各配合成分をニーダで混練し、170℃、30分間の一次加硫(プレス加硫)および230℃、24時間の二次加硫(オープン加硫)条件下で加硫した。

【0016】加硫物について、JIS K-6301に従って常態値を測定すると共に、空気加熱老化試験(200℃、70時間)を行った後の常態値変化量、潤滑油No.1またはNo.3浸漬試験(175℃、70時間)、SE級エンジン油浸漬試験(150℃または175℃、150時間)を行った後の常態値変化量お

| | |
|------------------------|--------|
| フッ素ゴム(ダイキン製品ダイエルG-801) | 100重量部 |
| MTカーボンブラック | 30 |
| 酸化マグネシウム | 3 |
| 水酸化カルシウム | 6 |
| ジクミルパーオキサイド | 2 |
| トリアリルイソシアヌレート(M-60) | 5 |

以上の各配合成分をニーダで混練し、170℃、30分間の一次加硫(プレス加硫)および230℃、24時間の二次加硫(オープン加硫)条件下で加硫し、加硫物について、実施例と同様の測定および評価が行われた。

【0019】上記実施例および各比較例で得られた結果は、次の表に示される。この結果から、次のようなことがいえる。

(1)従来のポリオール加硫系が用いられた比較例1と比

| 測定項目 | | 実施例 | 比較例1 | 比較例2 |
|------------|---------|------|------|------|
| [常態値] | | | | |
| 硬さ | (JIS A) | 71 | 71 | 73 |
| 引張強さ | (M Pa) | 17.3 | 16.8 | 16.0 |
| 伸び | (%) | 250 | 270 | 440 |
| [空気加熱老化試験] | | | | |
| 硬さ変化(ポイント) | | +2 | +2 | +1 |
| 引張強さ変化率(%) | | -10 | -5 | +25 |

150~250℃の温度で0~30時間程度オープン加硫することによって、加硫が行われる。

【0013】

【発明の効果】ポリオール加硫系フッ素ゴムに、従来受酸剤として用いられてきた2価金属の酸化物または水酸化物の代わりに、あるいはそれと併用してハイドロタルサイト類縁化合物を配合することにより、ポリオール加硫系フッ素ゴムが本来有する良好な加工性(金型離型性)や加硫物性を保持したまま、耐エンジン油性の改善が達成される。

【0014】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0015】実施例

よび体積変化率をそれぞれ測定し、また加工性(金型離型性)を評価した。

【0017】比較例1

実施例において、ハイドロタルサイトの代わりに、同量の水酸化カルシウムが用いられ、加硫物について、同様の測定および評価が行われた。

【0018】比較例2

較して、SE級エンジン油浸漬試験、特に175℃での浸漬試験での結果は、本発明のポリオール加硫系での硬さ変化量に明らかな差が認められる。

(2)2元系パーオキサイド加硫フッ素ゴムが用いられた比較例2は、SE級エンジン油浸漬試験では良好な結果を示しているものの、加工性(金型離型性)の点で著しく劣っている。

| | | | |
|-----------------|------|------|------|
| 5 | | | 6 |
| 伸び変化率 (%) | -5 | -8 | -10 |
| [潤滑油No.1浸漬試験] | | | |
| 硬さ変化(ポイント) | 0 | -1 | -3 |
| 引張強さ変化率 (%) | -7 | -3 | -4 |
| 伸び変化率 (%) | 0 | -2 | +2 |
| 体積変化率 (%) | +0.1 | +0.1 | +0.5 |
| [潤滑油No.3浸漬試験] | | | |
| 硬さ変化(ポイント) | -1 | -1 | -6 |
| 引張強さ変化率 (%) | -15 | -9 | -4 |
| 伸び変化率 (%) | -6 | -3 | +8 |
| 体積変化率 (%) | +2.5 | +2.4 | +5.0 |
| [エンジン油150℃浸漬試験] | | | |
| 硬さ変化(ポイント) | +2 | +4 | -2 |
| 引張強さ変化率 (%) | -51 | -62 | -58 |
| 伸び変化率 (%) | -50 | -71 | -50 |
| 体積変化率 (%) | +0.9 | +0.9 | +2.6 |
| [エンジン油175℃浸漬試験] | | | |
| 硬さ変化(ポイント) | +5 | +8 | +1 |
| 引張強さ変化率 (%) | -69 | -73 | -60 |
| 伸び変化率 (%) | -57 | -79 | -62 |
| 体積変化率 (%) | +1.1 | +1.1 | +3.4 |
| [加工性] | | | |
| 金型離型性 | 良 | 良 | 悪 |